



**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
**INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)**

|  |   |   |  |   |
|--|---|---|--|---|
| <p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :<br/>C08J 9/12, 9/00 // C08L 3:00</p>  | <p><b>A3</b></p>  | <p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 95/04104</b></p> <p>(43) Internationales<br/>Veröffentlichungsdatum: 9. Februar 1995 (09.02.95)</p> |  |   |
| <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/01946</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 15. Juni 1994 (15.06.94)</p> <p>(30) Prioritätsdaten:<br/>2280/93-4 28. Juli 1993 (28.07.93) CH</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BIO-<br/>TEC BIOLOGISCHE NATURVERPACKUNGEN GMBH<br/>[DE/DE]; Blinder Weg 4, D-46446 Emmerich (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und<br/>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): TOMKA, Ivan [CH/CH];<br/>Chalet Breitfeld, CH-1722 Bourguillon (CH).</p> <p>(74) Anwalt: TROESCH SCHEIDEGGER WERNER AG; Siew-<br/>erdstrasse 95, CH-8050 Zürich (CH).</p> </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, NO,<br/>PL, RU, SK, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE,<br/>DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht<br/><i>Mit internationalem Recherchenbericht.<br/>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche<br/>zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls<br/>Änderungen eintreffen.</i></p> <p>(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchen-<br/>berichts: 16. März 1995 (16.03.95)</p> </td> </tr> </table>  |   |   | <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/01946</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 15. Juni 1994 (15.06.94)</p> <p>(30) Prioritätsdaten:<br/>2280/93-4 28. Juli 1993 (28.07.93) CH</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BIO-<br/>TEC BIOLOGISCHE NATURVERPACKUNGEN GMBH<br/>[DE/DE]; Blinder Weg 4, D-46446 Emmerich (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und<br/>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): TOMKA, Ivan [CH/CH];<br/>Chalet Breitfeld, CH-1722 Bourguillon (CH).</p> <p>(74) Anwalt: TROESCH SCHEIDEGGER WERNER AG; Siew-<br/>erdstrasse 95, CH-8050 Zürich (CH).</p> | <p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, NO,<br/>PL, RU, SK, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE,<br/>DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht<br/><i>Mit internationalem Recherchenbericht.<br/>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche<br/>zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls<br/>Änderungen eintreffen.</i></p> <p>(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchen-<br/>berichts: 16. März 1995 (16.03.95)</p> |
| <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/01946</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 15. Juni 1994 (15.06.94)</p> <p>(30) Prioritätsdaten:<br/>2280/93-4 28. Juli 1993 (28.07.93) CH</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BIO-<br/>TEC BIOLOGISCHE NATURVERPACKUNGEN GMBH<br/>[DE/DE]; Blinder Weg 4, D-46446 Emmerich (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und<br/>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): TOMKA, Ivan [CH/CH];<br/>Chalet Breitfeld, CH-1722 Bourguillon (CH).</p> <p>(74) Anwalt: TROESCH SCHEIDEGGER WERNER AG; Siew-<br/>erdstrasse 95, CH-8050 Zürich (CH).</p>   | <p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, NO,<br/>PL, RU, SK, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE,<br/>DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht<br/><i>Mit internationalem Recherchenbericht.<br/>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche<br/>zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls<br/>Änderungen eintreffen.</i></p> <p>(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchen-<br/>berichts: 16. März 1995 (16.03.95)</p> |   |  |   |
| <p>(54) Title: FOAMED STARCH POLYMER</p> <p>(54) Bezeichnung: GESCHÄUMTES STÄRKEPOLYMER</p> <p>(57) Abstract</p> <p>In order to produce a substantially biodegradable polymer foam, thermoplastic or disaggregated starch or a polymer mixture of thermoplastic or disaggregated starch with at least a biodegradable hydrophobic starch are used. In addition, the material is mixed with a biodegradable fibrous or capsular material capable of binding water by capillarity, said material being at least partially mixed or saturated with water before being mixed with the polymer. The thus obtained polymer/material mixture is processed under controlled pressure and temperature, so that the water bound by capillarity in the material is released and causes the polymer to foam.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Für die Herstellung eines im wesentlichen biologisch abbaubaren Polymerschaumes wird thermoplastische oder destrukturierte Stärke oder eine Polymermischung von thermoplastischer oder destrukturierter Stärke mit mindestens einem biologisch abbaubaren hydrophoben Polymer verwendet. Zusätzlich wird das Material mit einem biologisch abbaubaren faserartigen oder kapselartigen Material gemischt, welches die Fähigkeit besitzt, Wasser kapillarakktiv einzubinden, wobei dieses Material vor dem Abmischen mit dem Polymeren wenigstens teilweise mit Wasser versetzt oder gesättigt ist. Die so erhaltene Polymer/Materialmischung wird unter Regelung von Druck und Temperatur derart verarbeitet, dass das im Material kapillar gebundene Wasser freigesetzt wird, um ein Aufschäumen des Polymers zu bewirken.</p> |   |   |  |   |

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平8-512356

(43) 公表日 平成8年(1996)12月24日

|                           |       |         |              |       |
|---------------------------|-------|---------|--------------|-------|
| (51) Int.Cl. <sup>6</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号  | F I          |       |
| C 0 8 J 9/12              | C E P | 9268-4F | C 0 8 J 9/12 | C E P |
| // C 0 8 L 3:00           |       |         |              |       |

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 34 頁)

(21) 出願番号 特願平7-505511  
 (86) (22) 出願日 平成6年(1994)6月15日  
 (85) 翻訳文提出日 平成8年(1996)1月26日  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP94/01946  
 (87) 国際公開番号 WO95/04104  
 (87) 国際公開日 平成7年(1995)2月9日  
 (31) 優先権主張番号 2280/93-4  
 (32) 優先日 1993年7月28日  
 (33) 優先権主張国 スイス (CH)  
 (81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), AU, BR, CA, CN, C Z, FI, HU, JP, NO, PL, RU, SK, US

(71) 出願人 ビオーテック ビオロギッシェ ナトゥー  
 アフェアバックンゲン ゲゼルシャフト  
 ミット ベシュレンクテル ハフツング  
 ドイツ連邦共和国 D-46446 エメリッ  
 ヒ プリンダー ヴェーク 4  
 (72) 発明者 トンカ, イヴァン  
 スイス国 CH-1722 ブルギオン シャ  
 レ プライツフェルト (番地なし)  
 (74) 代理人 弁理士 矢野 敏雄 (外2名)

(54) 【発明の名称】 生物学的に分解可能なポリマーフォームの製造法、生物学的に分解可能なポリマーフォームおよび該ポリマーフォームを製造するために適当なポリマー混合物

(57) 【要約】

本質的に生物学的に分解可能なポリマーフォームを製造するため、熱可塑性澱粉または破壊された澱粉、または熱可塑性澱粉または破壊された澱粉と少なくとも1つの生物学的に分解可能な疎水性ポリマーとが使用される。付加的に、この材料と、水を毛管活性的に結合することができる繊維状またはカプセル状の材料とが混合され、この場合、この材料はポリマーとの混合の前に少なくとも部分的に水が添加されているか、または飽和されている。このようにして得られたポリマー/材料混合物は圧力および温度の制御下に、ポリマーの発泡を生じさせるため、材料中で毛管結合した水が除去されるように加工処理される。

## 【特許請求の範囲】

1. 本質的に生物学的に分解可能なポリマーフォームを製造する方法において、熱可塑性澱粉または破壊された澱粉、あるいは熱可塑性澱粉または破壊された澱粉と少なくとも1つの生物学的に分解可能な疎水性ポリマーとからなるポリマー混合物を、生物学的に分解可能な繊維状またはカプセル状の材料と一緒に混合し、但しこの材料は水を毛管活性に結合することができ、かつ少なくとも部分的に水が添加されているか、または飽和されているものであり、引続き、または別々の処理段階で、ポリマー／材料混合物を圧力および温度の制御下に、ポリマーの発泡を生じさせるため、材料中で毛管結合した水が除去されるように、後加工されることを特徴とする、生物学的に分解可能なポリマーフォームを製造する方法。
2. 熱可塑性澱粉、または熱可塑性澱粉を含有するポリマー混合物を、繊維状またはカプセル状の、水を添加されたかまたは飽和された材料30重量%までと一緒に混合し、この場合、熱可塑性澱粉または熱可塑性の澱粉／ポリマー混合物の含水量は5重量%未満、有利に1重量%未満である、殊に請求の範囲1記載の方法。
3. 熱可塑性澱粉または熱可塑性澱粉／ポリマー混合物と、繊維状またはカプセル状材料との混合を、100～200℃、有利に130～170℃の温度範囲内で行なう、殊に請求の範囲1または2に記載の方法。
4. 繊維状材料またはカプセル状材料が少なくとも1つの次の繊維：  
麻、ジュート、サイザル麻、木綿、亜麻／リンネル、桑繊維の絹および／またはマニラ麻を包含する、殊に請求の範囲1から3までのいずれか1項記載の方法。
5. 繊維状またはカプセル状材料が少なくとも1つの次の物質：  
通気粘土、シリカゲル、アガロースゲル、セファテックスゲルおよび／またはセオライト  
を包含する、殊に請求の範囲1から3までのいずれか1項記載の方法。
6. 繊維状またはカプセル状材料がラミー繊維を包含する、殊に請求の範囲1か

ら4までのいずれか1項記載の方法。

7. ポリマー混合物が熱可塑性澱粉とともに、少なくとも1つの次の疎水性ポリマー：

—置換度 $\leq 2$ を有するセルロース誘導体、例えばセルロースエーテル、セルロースエステルまたはセルロース混合エステル；

—脂肪族ポリエステル、例えばポリカプロラクトン

、ポリヒドロキシ酪酸、ポリヒドロキシ酪酸-ヒドロキシバレリアン酸-コポリマーおよびポリ乳酸；

—疎水性蛋白質、例えばゼイン；および／または

—ポリ酢酸ビニルを100%は加水分解せず、有利に約88%の加水分解度を用いて加水分解することによって製造されたポリビニルアルコール

を含有する、殊に請求の範囲1から4までのいずれか1項記載の方法。

8. ポリマー混合物がポリマー相助剤もしくは巨大分子の分散剤を包含し、この場合、相助剤もしくは分散剤が澱粉相と疎水性ポリマー相との分子結合に役立つ、殊に請求の範囲7記載の方法。

9. 熱可塑性の加工可能な澱粉を製造するか、もしくは加水分解するため、膨潤剤または可塑剤として、もしくは軟化剤として、少なくとも1つの次の物質：

—ソルビトール、グリセリン、ペンタエリトリトール、トリメチルプロパン、ポリビニルアルコール、ヒドロキシ酸、例えば乳酸および／またはその塩、ポリビニルアルコール、エトキシ化されたポリアルコール、および／または前述の物質の混合物

を使用する、殊に請求の範囲1から8までのいずれか1項記載の方法。

10. 熱可塑性澱粉または、 $< 1$ 重量%の含水量を有する熱可塑性澱粉／ポリマー混合物と、約0.3～4.0mm、有利に約0.4～0.6mmの繊維長を有する、水で飽和したラミー繊維2～20重量%、有利に約4～8重量%とを、約120～180℃、有利に約130～170℃の温度範囲で混合する、殊に請求の範囲1から9までのいずれか1項記載の方法。

11. フォーム製造のため、熱可塑性澱粉もしくは熱可塑性澱粉／ポリマー混合物を、約200～210℃の温度でラミー繊維を用いて加工処理し、その結果、ラミー繊維中で毛管活性的に結合しており、熱可塑性澱粉を膨張させるために発泡材として使用されるような水の除去が惹起される、殊に請求の範囲1から10までのいずれか1項記載の方法。

12. 生物学的に分解可能なポリマーフォームを製造するために適当なポリマー混合物を製造する方法において、熱可塑性澱粉または、熱可塑性澱粉および1重量%の含水量を有する疎水性ポリマーとを含有するポリマー混合物と、水で飽和したラミー繊維30重量%まで、有利に約4～8重量%とを、約130～170℃の温度範囲で混合することを特徴とする、生物学的に分解可能なポリマーフォームの製造に適当なポリマー混合物を製造する方法。

13. 生物学的に分解可能なポリマーフォームにおい

て、発泡熱可塑性澱粉、または熱可塑性澱粉および疎水性ポリマー少なくとも1つを包含する発泡ポリマー混合物のフォームがラミー繊維を添加されていることを特徴とする、生物学的に分解可能なポリマーフォーム。

14. 熱可塑性澱粉および、フォームの全重量に対してラミー繊維少なくとも3～30重量%を含有する、殊に請求の範囲13記載のポリマーフォーム。

15. 発泡熱可塑性澱粉が、軟化剤として、熱可塑性澱粉の全重量に対してグリセリン、ソルビトールまたはこれらの混合物20～35重量、ならびにフォームの全重量に対してラミー繊維4～8重量%を包含する、殊に請求の範囲13または14のいずれか1項記載のポリマーフォーム。

16. 生物学的に分解可能なポリマーフォームの製造に適当なポリマー混合物において、熱可塑性澱粉または、熱可塑性澱粉および少なくとも1つの疎水性ポリマーを含有するポリマー混合物が、本質的に水で飽和したラミー繊維と一緒に存在することを特徴とする、生物学的に分解可能なポリマーフォームの製造に適当なポリマー混合物。

17. 熱可塑性澱粉の重量に対してグリセリン、ソルビトールまたはこれらの混合物20～35重量を含有するポリマー混合物が、ポリマー混合物の全重量に対

して4～8重量%の含分を有する、本質的に水で

飽和したラミー繊維と一緒に混合され、存在することを特徴とする、請求の範囲  
16記載のポリマー混合物。

18. 梱包材として、断熱材として、遮音材として、絶縁材料として、発泡シートおよび／またはいわゆるチップを製造するための、請求の範囲13から15までのいずれか1項ポリマーフォームの使用。

## 【発明の詳細な説明】

## 発泡澱粉ポリマー

本発明は本質的に、生物学的に分解可能なポリマーフォームを製造する方法、生物学的に分解可能なポリマーフォームを製造するために適当なポリマー混合物を製造する方法、生物学的に分解可能なポリマーフォーム、ならびに生物学的に分解可能なポリマーフォームの使用に関する。

発泡ポリマーの製造は公知の方法であり、常圧で機械的な方法によるかまたはフォーム形成剤を用いて行なわれるか、あるいは比較的高温で可塑性ポリマー材料または液体ポリマー材料中に膨張圧を生じさせるガス、発泡剤または溶剤を突然減圧させることによって行なわれる。

この種のポリマーフォームは、例えば包装業務において、保温、防音において、建築技術において、および日常生活の多くの使用分野において使用される。ポリマーまたはプラスチックの場合に一般的なように、フォームの場合もまた、無害化处理または分解が重要な要素を示し、殊にフォームが高度の安定性を有し、かつ圧縮がそれ以上不可能な場合にはなおさらである。

この理由から一連のいわゆる生物学的に分解可能な

ポリマーからのフォーム、例えば澱粉フォームが公知であり、この場合、例えば天然、またはいわゆる破壊された澱粉から出発し、発泡剤を用いてこの種のフォームが製造される。このようにして、ほぼ1世紀来澱粉からのフォームが公知であり、この場合、このフォームを製造するため沸騰した澱粉糊が氷点を下回る温度に冷却され、引続き解凍によって水が発泡性材料から除去される。

ドイツ連邦共和国特許出願公開第2304736号明細書にはフォーム材料を製造する方法が記載されており、この場合、炭化水素または多糖類は顆粒状にされ、プレスされた形か、または粗大結晶の形で、トンネル炉中で10～40分、200～400℃に、僅かな有機酸または無機酸または酸性塩を添加されながら乾燥加熱される。炭化水素材料の熱分解が生じた結果、膨張が起こり、それによって、炭化されたフォーム材料が得られる。

ドイツ連邦共和国特許出願公開第3206751号明細書の場合には比較的堅

いフォームが押出法によって得られ、この場合、既に押出器中で剪断力および圧力によって澱粉材料の昇温が生じ、但し、発泡剤添加物を反応させる際のガス発生によって、糊状澱粉材料を同時に強化しながら、発生するゲル化澱粉の膨張およびフォーム形成が始まる。発泡剤添加物としては炭酸カルシウムおよびリン酸が記載されており、これに

よって二酸化炭素が生じる。

国際公開番号 WO 91/02023 には、澱粉およびエチレンアクリル酸コポリマーを含有する澱粉フォームが記載されており、該フォームはポリマー酸の存在下に発泡剤、例えば炭酸ナトリウムを添加することによって得られる。他方では二酸化炭素もまた発泡ガスである。

国際公開番号 WO 91/18048 の場合には核形成剤が澱粉粒状物上に塗布される。熱によって核形成剤は分解し、そこでフォーム発生が開始する。核形成剤としては炭酸塩が該当し、それによって新たに二酸化炭素は重要な発泡ガスとなる。

しかし澱粉フォームは、例えば澱粉粉末と水とが混合され、この材料が押出され、押出の際に澱粉が、発生する水蒸気によって膨張されることによっても製造されることができる。

全ての前記されたこの種の澱粉フォームは一般に部分的または完全に生物学的に分解可能であるが、この場合、もちろん合成添加剤もしくはプラスチック添加剤を添加することによって、分解は不利に影響を及ぼされうる。また、発泡剤として水を投入することによってか、または発泡ガスとして二酸化炭素を使用することによって澱粉の発泡が惹起されることができ、しかし不均一な細胞構造を生じ、このことは新たに付加的な添加剤を必要とすることも示された。また相

応する水蒸気の発生のために必要な発泡剤含分もしくは必要な水は、極めて高く、20%までである。

澱粉と関連した水の使用はその他に、殊にいわゆる熱可塑性澱粉の開発と関連して認められる欠点を有し、これらの欠点は一連の出版物、例えば国際特許出願



明細書である国際公開番号 WO 90/05161 ならびに論文 “Sorptionsverhalten von nativer und thermoplastischer Staerke”、R.M. Sala, I.A. Tomka, Die angewandte makromolekulare Chemie 199/1992, 45~63; ならびに Diss. ETH Nr. 9917 von R.M. Sala, 1992, ETH チューリッヒ、の中に詳細に説明されている。

この結果として、熱可塑性澱粉、または熱可塑性澱粉および例えばポリカプロラクトンを内包するポリマーブレンドを、澱粉フォームを製造する基礎として使用することは有利で有りうる。澱粉中に結合した水はこの種のフォームの製造には重要でないので、純粋な熱可塑性澱粉およびこの澱粉のブレンドの生物学的分解可能性の利点を問題にするか、および/または天然に発生する資源を表わさない、常用の物理的発泡剤または化学的発泡剤が必要である。その上、一連の天然に存在する発泡剤は熱可塑性澱粉と適合しないか、または熱に不安定であるか、または熱可塑性澱粉の熱による変性を高める。

したがって、本発明の課題は、低密度および極めて

良好な機械的性質を有する、できるだけ均一な組織構造を有し、かつできるだけ高い耐水性を有する生物学的に分解可能なポリマーフォームを提案することである。本発明によれば、この課題は有利に請求項 1 による方法によって解決される。

提案されるのは、本質的に生物学的に分解可能なポリマーフォームを製造する方法であり、この場合、熱可塑性澱粉または破壊された澱粉、または熱可塑性澱粉または破壊された澱粉と少なくとも 1 つの他の生物学的に分解可能な疎水性ポリマーとからなるポリマー混合物から出発される。さしあたり、澱粉または澱粉混合物は生物学的に分解可能な繊維状またはカプセル状の材料と一緒に混合されるが、この材料は水を毛管活性に結合することができ、かつ少なくとも部分的に水が添加されているか、または十分に羊毛安定性に飽和されている。このようにして製造されたポリマー/材料混合物は後に別々の方法で段階的に加工されるために、単離されるか、もしくは例えば造粒されてよいか、あるいはしかし、直接に圧力および温度の制御下に、ポリマーの発泡を生じさせるため、材料中で毛管

結合した水が除去されるように加工されてよい。繊維状またはカプセル状の材料によって発泡剤として水を導入する大きな利点は、水を毛管活性的に結合することによって望まれないポリマー母体との相互作用が回避されることができることにある。その上全水量/発

泡剤量がこの方法で著しく僅かに、正確に言えば、澱粉/材料混合物の全重量に対して0.1重量%未満までに維持されることができる。

熱可塑性澱粉の傑出した物理的性質もしくは機械的性質を本発明による澱粉フォーム中で有効にするため、有利に、熱可塑性澱粉または熱可塑性澱粉を含有するポリマー混合物から出発され、この場合、熱可塑性澱粉またはポリマー混合物中の含水量は5重量%未満、有利に1重量%未満である。熱可塑性澱粉またはポリマー混合物は繊維状またはカプセル状の、水を添加されたかまたは飽和した材料30重量%までと一緒に混合されてよい。ポリマーもしくはポリマー混合物と、水を添加した材料とを混合する場合の本質は、プロセスパラメーター、例えば圧力および温度が、毛管活性的に結合した水の除去をまねく数値に達しないことである。したがって、一般に熱可塑性澱粉もしくはポリマー混合物と、水を添加した材料との混合は、例えば押出器中で、約100~200℃の温度範囲内で行なわれ、この場合、この温度範囲もしくは最適に選択すべき温度は澱粉中の可塑剤もしくは膨潤剤に依存し、したがって澱粉の熔融粘度に依存する。

繊維状材料またはカプセル状材料としては次の繊維が該当する：麻、ジュート、サイザル麻、木綿、亜麻/リンネル、桑繊維の絹またはマニラ麻。特に有利であると判明したのは、いわゆるラミー繊維であり、例

えば同様にいわゆるチャイナ・グラスの繊維としても公知である。

ラミー繊維はしばしば自然からそのままのいわゆる効率の高い繊維とも呼ばれ、それというのもラミー繊維が合成の工業繊維との真の二者択一を表わすからである。したがってラミー繊維は、ラミー繊維の高い引裂強さ、僅かな破断点引張強度のため、ひいてはラミー繊維の高い付着力のため、しばしば強化繊維としても使用される。ゴムバンドの強化、建築資材、例えばセメント、漆喰のための強

化繊維として、ジュロ可塑性ポリマーのための強化繊維、ひいては天然繊維織物のための強化繊維としても使用される。

しかし、特に有利であるのは、ラミー繊維が天然の起源であるため、完全に腐朽可能もしくは生物学的に分解可能であることである。

しかし、繊維状またはカプセル状材料としては、通気粘土、シリカゲル、アガロースゲル、セファテックスゲル (Cephatexgel) およびセオライト (Ceolith) が適当である。

熱可塑性澱粉は、可塑剤もしくは膨潤剤として有利に次の物質の1つを含有する：グリセリン、ソルビトール、ペンタエリトリトール、トリメチルプロパン、ポリビニルアルコール、アミノアルコール、他の多価アルコール、これらの成分の混合物、エトキシ化されたポリアルコール、例えばグリセリンおよびエトキ

シレートまたはソルビトールおよびエトキシレート。このリストは確定的ではなく、他の可塑剤もしくは膨潤剤の使用は可能であり、この可塑剤もしくは膨潤剤は熱可塑性澱粉の製造に適当であり、この場合、既に前述したように水は不適当である。

熱可塑性澱粉の代わりに、ポリマー混合物も使用されてよい。他の熱可塑性澱粉の中に包含するもの、および少なくとも1つの他の疎水性ポリマー成分、例えば置換度<2を有するセルロース誘導体、例えばセルロースエーテル、セルロースエステルまたはセルロース混合エステル；

脂肪族ポリエステル、例えばポリカプロラクトン、ポリヒドロキシー酪酸、ポリヒドロキシー酪酸／ヒドロキシーバレリアン酸-コポリマーまたはポリ-乳酸；疎水性蛋白質、例えばゼインおよび／またはポリビニルアルコールは、ポリ酢酸ビニルを100%は加水分解せず、有利に約88%の加水分解度を用いて加水分解することによって製造される。

セルロースエーテルの例としてはセルロースジエチルエーテル (CDE) が挙げられ、この化合物は例えば軟化剤として酒石酸ジエチルを用いて約190℃で熱可塑性に加工可能であり、かつこのセルロースエーテルは生物学的に分解可能である。20℃での最大吸水率はちょうど0.04重量部 (Gew-Anteile) だけ

である。

セルロースエステル为例としては、セルロースジアセテート(CDA)が挙げられるか、または混合エステルとしてはセルロースアセテートブチレートが挙げられ、これらの化合物は可塑剤を用いて180℃で熱可塑性に加工可能であり、かつ生物学的に分解可能である。水中で20℃での最大吸水率はちょうど0.05重量部だけである。

ポリカプロラク톤は軟化剤なしで120℃で加工されることができ、60～80℃の融点を有し、およそ50℃でのガラス状凝固を有する部分結晶である。機械的性質は低密度ポリエチレン(Low Density Polyethylen)の機械的性質と比較することができる。20℃での最大吸水量は<0.01重量部であり、その上ポリカプロラク톤は生物学的に分解可能である。ポリカプロラク톤を使用する大きな利点は、いわゆる相助剤の使用を必要とすることなく、熱可塑性澱粉と問題なく混合可能であることにある。

ポリヒドロキシ酪酸/ポリヒドロキシバレリアン酸-コポリマーは熱可塑性に加工可能であり、良好な機械的性質ならびに<0.01重量部の低い吸水率を有し、その上生物学的に分解可能である。同様のことはポリ乳酸に当てはまり、熱可塑性に良好に加工可能であるにもかかわらず、良好な機械的性質を有し、ならびに生物学的に分解可能である。

疎水性プロテインとしては例えばゼインが推奨され

、ゼインはラウリン酸または酒石酸ジエチル0.2重量部を用いて130℃で熱可塑性に加工可能である。

最後になお、例えば商標名Noviolの下に公知のポリビニルアルコールが挙げられ、この場合、有利には製造のために使用されるポリ酢酸ビニルは88%加水分解される。

熱可塑性澱粉は親水性であり、およびポリマー混合物を製造するための前述された成分は疎水性の性質を有するので、一般にポリマー混合物の製造には、熱可塑性澱粉に対して相容性であり、かつ同時に疎水性ポリマーに対しても相容性で

あるいわゆる相助剤を使用することが必要もしくは有利である。澱粉および疎水性ポリマーの異なった付着エネルギー密度に基づき、ブロックコポリマーが問題になるが、すなわち澱粉中に溶解性のブロックと疎水性ポリマー相中に溶解性のブロックから形成されるものである。この場合の本質は、もちろん相助剤もまた生物学的に分解可能であり、申し分なく熱可塑性に加工されることができることである。このための例としてはポリカプロラクトン／ポリビニルアルコールコポリマーが挙げられる。しかし、相助剤としては、疎水性の生物学的に分解可能なポリマーと熱可塑性澱粉との反応生成物も該当し、この反応生成物は疎水性ポリマー相と相容性である。この場合、生物学的に分解可能なポリマーは反応性基、例えばエポキシド基あるいは酸無水物基を包含してよ

く、これらの反応性基は熱可塑性澱粉の少なくとも一部分と反応する。

使用すべき相助剤もしくは使用すべき量は、最終的には最適化の問題である。フォーム製造に使用すべきポリマー混合物の場合に本質的であるのは、できるだけ均一なフォームを製造することができるようにするため、ポリマー混合物ができるだけ均質もしくは一様であることである。

本方法の有利な実施態様の変形によれば、熱可塑性澱粉または、＜1重量%の含水量を有する熱可塑性澱粉を含有するポリマー混合物と、約0.3～4.0 mmの繊維長を有する水で飽和したラミー繊維2～20重量%、有利に約4～8重量%とが、約130～170℃の温度範囲で混合される。混合は、例えば一軸押出機または並行型二軸押出機もしくは対向型二軸押出機または共混練機中で行なわれてよいか、もしくは非連続装置、例えば内部ミキサーまたはスタンプ混練機中で行なわれてよい。この混合工程の場合に重要であるのは、ラミー繊維中に毛管活性的に結合した水が除去されないことである。しかし他方では、温度および圧力もしくは導入された機械的作業は、熱可塑性澱粉の変性が始まらない程度に配量される。混入のための温度はこの後の箇所では熱可塑性澱粉中に使用される膨潤剤もしくは可塑剤に依存し、この添加剤は澱粉の熔融粘度に著しく影響を及ぼしうる。即ち、例えばグリ

セリンを含有する熱可塑性澱粉の場合、ラミー繊維を混入する際に例えばソルビトールを含有する熱可塑性澱粉の場合よりも低い温度が選択されるべきである。

ところで、ラミー繊維を添加した熱可塑性澱粉または、熱可塑性澱粉を含有するポリマーブレンドを単離し、かつ澱粉フォームを更に製造するためのいわゆるポリマー原料として別々の作業工程で、もしくは後の時点のために一次貯蔵することは、基本的に可能である。他に、澱粉コンパウンドは、例えば射出成形用金型に注入することによって直接後加工されることが可能であり、この場合、このようにして製造された成形品も依然として発泡しているべきではない。

さらにフォーム製造には、高められた温度および高められた圧力、例えば200～210℃で、澱粉コンパウンドが加工され、それによってラミー繊維中で毛管活性の水が除去され、その結果澱粉が発泡することが重要である。この場合、ラミー繊維を含有する澱粉溶融物を押出機の中で前記の約200℃の温度で加工するか、もしくは押し出すか、または射出成形することが可能であり、この場合、ノズルを離れる際に熱可塑性澱粉もしくはポリマー混合物は発泡する。あるいは、しかし既に製造された射出品は金型に入れられてよく、かつ高められた温度および高められた圧力で発泡されてよい。

多様な、公知技術水準から公知の澱粉フォームと異

なって、本発明により製造された、熱可塑性澱粉からなるか、もしくは熱可塑性澱粉を含有するポリマー混合物からなるフォームは、極度に均一な細胞構造、低い密度および極めて良好な性質を有する。機械的性質はもちろん、ラミー繊維が存在することによっても決定的に一緒に影響を及ぼされ、それというのも公知のようにラミー繊維は、ポリマーもしくはプラスチックの機械的性質を本質的に改善するのに適当だからである。

フォームに適当な生物学的に分解可能なポリマー、例えば熱可塑性澱粉を製造する場合、添加剤、例えば付加的な可塑剤、滑沢剤、軟化剤等を用いて作業されることももちろん可能であり、しばしば有利でもある。また、水を毛管活性的に結合した、例えばラミー繊維のような、添加に所定の材料が、より良好なヌレ可能性をポリマーによって可能にするため、添加前に界面活性処理され、例えばゴ

ムで処理されるか、もしくはゴム質を除去される場合も有利でありうる。また添加剤、例えば防炎剤、染料等も、ポリマーもしくはポリマー混合物をコンパウンド化する場合に使用されてよい。

しかしポリマーフォームを製造する場合には、可塑剤、滑剤および殊に軟化剤を添加する際に、粘度が低過ぎないように注意を払うべきである。低粘度はフォームの製造に不利に作用し、および過度に低い粘度の

場合、萎縮の危険が生じる。しかし発泡すべき材料の場合の低粘度は、ポリマー混合物中に熱可塑性澱粉だけでなく使用された他のポリマー成分が低い粘度を有し、およびこれら他の成分の高い含分に基つき全体の粘度が低い場合にも生じうる。一般に本発明によるフォームの製造に使用するためポリマーブレンドを製造する場合、ポリマーブレンド中に含有される熱可塑性澱粉の粘度が本質的に低下されないように注意を払われるべきである。しかし過度に低い粘度は、発泡すべき材料中の含水量が高すぎる場合にも生じる。最後に過度に低い粘度は、発泡すべき材料中に使用される熱可塑性澱粉が過度に強力に分解されていることを示す徴候も有りうる。

しかしポリマーフォームの性質は、例えば発泡材の高い可撓性を生じさせるため、例えば使用すべきラミー繊維の繊維長を介しても制御されることができ、またはしかし種々の材料、例えばラミー繊維と木綿繊維を混合することによって制御されることもできる。またラミー繊維と例えば通気粘土またはシリカゲル等との混合も可能である。

本発明は本質的に発泡熱可塑性澱粉または発泡熱可塑性ポリマー混合物からなる生物学的に分解可能なポリマー混合物を相応して生産し、このポリマー混合物は、水を毛管活性的に結合することができる材料を用いてコンパウンド化されるか、もしくは材料を添加さ

れている。この材料は繊維状材料、例えば麻、ジュート、サイザル麻、木綿、亜麻／リンネル、桑繊維の絹、マニラ麻であってよいか、または有利にラミー繊維であってよいか、あるいはカプセル状材料、例えば膨張粘土、シリカゲル、アガ

ロースゲル、セファテックスゲル (Cephalexin) またはセオライト (Ceolite) であってよい。

本発明により定義されたポリマーフォームは、特に梱包法として、断熱または遮音としてもしくは一般的に防材として、および建築技術での種々の使用のために適当である。

以下に、本発明を引続き実施例に関連しながら詳説する。

例1：澱粉65%とソルビトール35%とを加水分解することによって製造された熱可塑性澱粉から出発する。種々の液体／固体配量管有する商標名Theysohn TSK 045（並行型二軸押出機）のコンパウンド化装置中で作業する。押出機中では次の温度プロフィールを選択する：

|      |      |      |      |      |
|------|------|------|------|------|
| 帯域 1 | 帯域 2 | 帯域 3 | 帯域 4 | 帯域 5 |
| 25℃  | 130℃ | 150℃ | 170℃ | 150℃ |
| 帯域 6 | 帯域 7 | 帯域 8 |      |      |
| 140℃ | 140℃ | 170℃ |      |      |

帯域1中では熱可塑性澱粉顆粒を10kg/hで配量し、溶融した。帯域5中では、付加的に熱可塑性澱

粉を1500g/hで、0.5mmの繊維長を有するラミー繊維を840g/hで、およびステアリン酸を200g/hで添加する。ラミー繊維を混入する前に加湿することによって前処理するか、もしくは水を用いて十分に飽和させる。引続き、混合および溶融搬出もしくは加熱排水を行なう。この場合、コンパウンド化の際に材料が既に発泡していないことに注意を払うべきであり、この発泡は明らかに200℃未満の温度によって達成される。次の押出機の数値を選択した：

押出機の回転数： 200min<sup>-1</sup>

トルク： 最大トルクの65%

材料圧力（ノズル）： 4～8バール

例1の場合に使用される工程処理と二者択一で、天然の澱粉からも出発してよく、この場合差当ってソルビトールを添加することによって熱可塑性澱粉を加水分解する。この場合、場合によっては天然の澱粉中にある湿分を真空にすること



によって脱ガスする。もちろん本質は、熱可塑性澱粉が、ラミー繊維を用いた加工もしくは混入およびコンパウンド化の場合、専ら僅かな湿分を有し、即ち、有利に1重量%の湿分を有することである。

例2： 例1の場合と同一のコンパウンド化凝集物を使用する。新たに熱可塑性澱粉（ソルビトール35重量%を含有）10kg/hを帯域1に供給し、熔融する。付加的に帯域5中に熱可塑性澱粉1500g/h

ならびに0.5mmの繊維長を有するラミー繊維1200g/hならびにステアリン酸200g/hを供給する。

押出機の数値：

押出機の回転数： 200min<sup>-1</sup>

トルク： 最大トルクの80%

材料圧力（ノズル）：4バール

コンパウンド化装置の温度プロフィール：

| 帯域 1 | 帯域 2 | 帯域 3 | 帯域 4 | 帯域 5 |
|------|------|------|------|------|
| 25℃  | 130℃ | 150℃ | 170℃ | 130℃ |
| 帯域 6 | 帯域 7 | 帯域 8 |      |      |
| 120℃ | 120℃ | 160℃ |      |      |

例3： 例3の基礎として、例1および例2中に使用したように、同様のコンパウンド化凝集物の帯域1中に混入される天然の澱粉を使用する。帯域1中に澱粉13.5kg/hを供給し、帯域2中にソルビトール10kg/hを供給する。次に熱可塑性澱粉へと澱粉加水分解を行なう。生じた水蒸気を帯域4中で真空によって吸引する。帯域5中で完成した熱可塑性澱粉200g/hならびに1mmの繊維長を有するラミー繊維1200g/hならびにステアリン酸200g/hを供給する。このようにして製造された熔融物を搬出し、造粒する。

押出機の数値：

押出機の回転数： 200min<sup>-1</sup>

トルク： 最大トルクの65%

材料圧力（ノズル）：40バール

コンパウンド化装置の温度プロフィール：

| 帯域 1 | 帯域 2 | 帯域 3 | 帯域 4 | 帯域 5 |
|------|------|------|------|------|
| 80℃  | 160℃ | 190℃ | 180℃ | 160℃ |
| 帯域 6 | 帯域 7 | 帯域 8 |      |      |
| 140℃ | 140℃ | 170℃ |      |      |

温度プロフィールが明白に示しているように、帯域2および帯域4では温度は160～190℃に調節されており、この温度は熱可塑性澱粉を加水分解するため必要であるか、もしくは有利である。引続き、ラミー繊維毛管から湿分が出ていくことを阻止するため、温度は160℃以下に下げられる。

ソルビトールの代わりに、もちろんペンタエリトリールまたはグリセリンも使用されてよい。または他の熱可塑性澱粉を加水分解するために適当な軟化剤も使用されてよい。澱粉／軟化剤混合物もしくはこのようにして加水分解された熱可塑性澱粉の生じた粘度に依存して、帯域4およびそれに続く帯域中ではラミー繊維の混入には低い温度を選択してよい。

例4： 全ての調節物は例3の場合と同様であるが、帯域5の場合には、ステアリン酸200g/hの代わりに新たに400g/hを供給する。

押出機の数値： 200min<sup>-1</sup>

押出機の回転数： 最大トルクの60～65%

材料圧力（ノズル）：30～40バール

例5： 帯域1中に澱粉13.5kg/hを供給し、帯域2中にソルビトール10kg/hを供給する。これに引続き澱粉の加水分解を行なう。帯域4中で望ましくない水を除去する。帯域5中で加水分解の終了した熱可塑性澱粉200g/h、2mmの繊維長を有するラミー繊維240g/hおよび加工助剤として中和した脂肪酸エステル360g/hを供給する。溶融液を抽出し、造粒する。

押出機の数値：

押出機の回転数： 250min<sup>-1</sup>

トルク： 最大トルクの55%

材料圧力（ノズル）：－

押出機の温度プロフィール：

| 帯域 1 | 帯域 2 | 帯域 3 | 帯域 4 | 帯域 5 |
|------|------|------|------|------|
| 80℃  | 160℃ | 190℃ | 180℃ | 170℃ |
| 帯域 6 | 帯域 7 | 帯域 8 |      |      |
| 160℃ | 160℃ | 170℃ |      |      |

例6： 例5の場合と同一の工程であるが、但し帯域5中では加工助剤360g/hに代わって、新たに470g/hを供給する。

押出機の数値：

押出機の回転数： 250min<sup>-1</sup>

トルク： 例5よりも僅かな数値

材料圧力（ノズル）：－

押出機の温度プロフィール：

| 帯域 1 | 帯域 2 | 帯域 3 | 帯域 4 | 帯域 5 |
|------|------|------|------|------|
| 80℃  | 160℃ | 190℃ | 180℃ | 150℃ |
| 帯域 6 | 帯域 7 | 帯域 8 |      |      |
| 135℃ | 135℃ | 135℃ |      |      |

例7： 帯域1中では加水分解の終了した熱可塑性澱粉10kg/hを添加し、ならびに帯域2中ではプロセル助剤として水160g/hを添加する。帯域4中で再び水を除去する。帯域5中で加水分解の終了した熱可塑性澱粉2000g/h、ならびに2mmの繊維長を有するラミー繊維2400g/hおよび加工助剤として中和した脂肪酸エステル360g/hの添加を行なう。引続き熔融液の除去および造粒を行なう。

押出機の数値：

押出機の回転数： 200min<sup>-1</sup>

トルク： 最大トルクの65%

材料圧力（ノズル）：－

押出機の温度プロフィール：

|      |      |      |      |      |
|------|------|------|------|------|
| 帯域 1 | 帯域 2 | 帯域 3 | 帯域 4 | 帯域 5 |
| 40℃  | 130℃ | 155℃ | 170℃ | 150℃ |
| 帯域 6 | 帯域 7 | 帯域 8 |      |      |
| 140℃ | 140℃ | 170℃ |      |      |

例8： 帯域1中で加水分解の終了した熱可塑性澱粉10kg/hを供給し、ならびに帯域2中でプロセス助剤として水160g/hを供給する。帯域4中では

水の除去を行なう。帯域5中では加水分解の終了した熱可塑性澱粉2000g/hならびに1mmの繊維長を有するラミー繊維1200g/hおよび加工助剤として中和した脂肪酸エステル360g/hを添加する。引続き熔融液を除去し、および造粒する。

押出機の数値：

押出機の回転数： 200min<sup>-1</sup>

トルク： 最大トルクの50～55%

材料圧力（ノズル）：-

押出機の温度プロフィール：

|      |      |      |      |      |
|------|------|------|------|------|
| 帯域 1 | 帯域 2 | 帯域 3 | 帯域 4 | 帯域 5 |
| 25℃  | 130℃ | 155℃ | 170℃ | 150℃ |
| 帯域 6 | 帯域 7 | 帯域 8 |      |      |
| 140℃ | 140℃ | 170℃ |      |      |

例9： 基礎：加水分解の終了した熱可塑性澱粉とグリセリン33%；繊維長0.5mm、繊維の含水量7%。

コンパウンド化装置の温度プロフィール：

|      |      |      |      |      |
|------|------|------|------|------|
| 帯域 1 | 帯域 2 | 帯域 3 | 帯域 4 | 帯域 5 |
| 100℃ | 180℃ | 180℃ | 150℃ | 120℃ |
| 帯域 6 | 帯域 7 | 帯域 8 |      |      |
| 120℃ | 120℃ | 170℃ |      |      |

帯域1中に熱可塑性澱粉一颗粒15kg/hを配量し、熔融する。帯域4中に

付加的にラミー繊維 340 g/h を添加し、帯域 5 中に熱可塑性澱粉 1500 g

g/h を添加し、帯域 5 中に熱可塑性澱粉 1500 g/h およびステアリン酸 200 g/h を添加する。次に熔融液の搬出および加熱排水を行なう。材料が既にコンパウンド化の場合に発泡しないことに注意されるべきである（温度 < 200℃）。

押出機の数値：

押出機の回転数： 150 min<sup>-1</sup>

トルク： 最大トルクの 45%

材料圧力（ノズル）：4 バール

例 10： 基礎：加水分解の終了した熱可塑性澱粉とグリセリン 33%；繊維長 0.5 mm、繊維の含水量 7%。

コンパウンド化装置の温度プロフィール：

| 帯域 1 | 帯域 2 | 帯域 3 | 帯域 4 | 帯域 5 |
|------|------|------|------|------|
| 100℃ | 180℃ | 180℃ | 150℃ | 120℃ |
| 帯域 6 | 帯域 7 | 帯域 8 |      |      |
| 120℃ | 120℃ | 170℃ |      |      |

帯域 1 中に熱可塑性澱粉一颗粒 20 kg/h を配量し、熔融する。帯域 4 中に付加的にラミー繊維 670 g/h を添加し、帯域 5 中に熱可塑性澱粉 2500 g/h およびステアリン酸 200 g/h を添加する。次に熔融液の搬出および加熱排水を行なう。温度は 200℃ を上回らない。

押出機の数値：

押出機の回転数： 100 min<sup>-1</sup>

材料圧力（ノズル）：10 バール

例 11： 加水分解の終了した熱可塑性澱粉とグリセリン 33%；繊維長 0.5 mm、繊維の含水量 7%。

コンパウンド化装置の温度プロフィール：

|      |      |      |      |      |
|------|------|------|------|------|
| 帯域 1 | 帯域 2 | 帯域 3 | 帯域 4 | 帯域 5 |
| 60℃  | 180℃ | 180℃ | 150℃ | 120℃ |
| 帯域 6 | 帯域 7 | 帯域 8 |      |      |
| 120℃ | 120℃ | 170℃ |      |      |

帯域1中に熱可塑性澱粉20kg/hを配量する。帯域4中にラミー繊維1260g/hを添加し、帯域5中に熱可塑性澱粉3000g/hおよびステアリン酸200g/hを供給する。造粒。

押出機の数値：

押出機の回転数： 200min<sup>-1</sup>

トルク： 最大トルクの50%

材料圧力（ノズル）：12バール

例12：熱可塑性澱粉（ソルビトール35%とグリセリンとを1：1の割合で加水分解した）50%と、ポリカプロラクトン50%とからなるポリマーブレンド；繊維長0.5mm、繊維の含水量7%。

コンパウンド化装置の温度プロフィール：

|      |      |      |      |      |
|------|------|------|------|------|
| 帯域 1 | 帯域 2 | 帯域 3 | 帯域 4 | 帯域 5 |
| 60℃  | 180℃ | 180℃ | 120℃ | 120℃ |
| 帯域 6 | 帯域 7 | 帯域 8 |      |      |
| 120℃ | 120℃ | 150℃ |      |      |

帯域1中にポリマー混合物20kg/hを供給する。帯域4中でラミー繊維1260g/hを添加する。

押出機の数値：

押出機の回転数： 200min<sup>-1</sup>

トルク： 最大トルクの50%

材料圧力（ノズル）：4.0バール

例13： 例12によるポリマー混合物。

押出機の温度プロフィール：

|      |      |      |      |      |
|------|------|------|------|------|
| 帯域 1 | 帯域 2 | 帯域 3 | 帯域 4 | 帯域 5 |
| 60℃  | 180℃ | 180℃ | 120℃ | 120℃ |
| 帯域 6 | 帯域 7 | 帯域 8 |      |      |
| 120℃ | 120℃ | 150℃ |      |      |

帯域1中にポリマー混合物—顆粒20kg/hを供給する。帯域4中にラミー繊維2100g/hを添加する。造粒する。

押出機の数値：

押出機の回転数： 200min<sup>-1</sup>

トルク： 最大トルクの50%

材料圧力（ノズル）：4.0バール

例14： 特に、澱粉基礎としてジャガイモ澱粉が使用され、製造されたポリマー混合物と異なって、本例14では加水分解を終了したトウモロコシ—熱可塑性澱粉とソルビトール35%とを使用する。繊維長0.5mm、繊維の含水量7%。

押出機の温度プロフィール：

|      |      |      |      |      |
|------|------|------|------|------|
| 帯域 1 | 帯域 2 | 帯域 3 | 帯域 4 | 帯域 5 |
| 60℃  | 160℃ | 180℃ | 160℃ | 160℃ |
| 帯域 6 | 帯域 7 | 帯域 8 |      |      |
| 160℃ | 160℃ | 170℃ |      |      |

帯域1中に熱可塑性澱粉15kg/hを配量する。帯域4中に付加的にラミー繊維900g/hを添加し、帯域5中に仕上げた熱可塑性澱粉1500g/hおよびステアリン酸400g/hを添加する。

押出機の数値：

押出機の回転数： 200min<sup>-1</sup>

トルク： 最大トルクの45%

材料圧力（ノズル）：6.0バール

例15： 例14と同様の熱可塑性澱粉；繊維長0.1mm、繊維の含水量7%。

押出機の温度プロフィール：

| 帯域 1 | 帯域 2 | 帯域 3 | 帯域 4 | 帯域 5 |
|------|------|------|------|------|
| 60℃  | 160℃ | 180℃ | 160℃ | 160℃ |
| 帯域 6 | 帯域 7 | 帯域 8 |      |      |
| 160℃ | 160℃ | 170℃ |      |      |

帯域1中に熱可塑性澱粉15kg/hを配量する。帯域4中に付加的にラミー繊維1800g/hを添加し、帯域5中に熱可塑性澱粉1500g/hおよびステアリン酸400g/hを添加する。

押出機の数値：

押出機の回転数： 200min<sup>-1</sup>

トルク： 最大トルクの45%

材料圧力（ノズル）：10バール

例16： 例14および例15と同様の熱可塑性澱粉；繊維長1.0mm、繊維の含水量18%。

押出機の温度プロフィール：

| 帯域 1 | 帯域 2 | 帯域 3 | 帯域 4 | 帯域 5 |
|------|------|------|------|------|
| 60℃  | 160℃ | 180℃ | 160℃ | 160℃ |
| 帯域 6 | 帯域 7 | 帯域 8 |      |      |
| 160℃ | 160℃ | 170℃ |      |      |

帯域1中に熱可塑性澱粉15kg/hを配量する。帯域4中にラミー繊維1800g/hを添加し、帯域5中に熱可塑性澱粉3000g/hおよびステアリン酸400g/hを添加する。造粒する。

押出機の数値：

押出機の回転数： 200min<sup>-1</sup>

トルク： 最大トルクの50%

材料圧力（ノズル）：6.0バール

例17：純粋なポリカプロラクトン；繊維長1.0mm、繊維の含水量18%。

コンパウンド化装置の温度プロフィール：



|      |      |      |      |      |
|------|------|------|------|------|
| 帯域 1 | 帯域 2 | 帯域 3 | 帯域 4 | 帯域 5 |
| 30℃  | 150℃ | 150℃ | 80℃  | 80℃  |
| 帯域 6 | 帯域 7 | 帯域 8 |      |      |
| 80℃  | 80℃  | 80℃  |      |      |

帯域1中にポリカプロラクトン15kg/hを配量

する。帯域2中にラミー繊維1800g/hを添加し、帯域5中にポリカプロラクトン5kg/hを添加する。

押出機の数値：

押出機の回転数： 125min<sup>-1</sup>

トルク： 最大トルクの45%

材料圧力（ノズル）：5.0バール

例18： ソルビトール32%を有する加水分解したトウモロコシ-熱可塑性澱粉；繊維長0.5mm、繊維の含水量18%。

コンパウンド化装置の温度プロフィール：

|      |      |      |      |      |
|------|------|------|------|------|
| 帯域 1 | 帯域 2 | 帯域 3 | 帯域 4 | 帯域 5 |
| 60℃  | 180℃ | 180℃ | 180℃ | 180℃ |
| 帯域 6 | 帯域 7 | 帯域 8 |      |      |
| 180℃ | 200℃ | 200℃ |      |      |

帯域1中に熱可塑性澱粉25kg/hを配量する。帯域4中にラミー繊維1830g/hを添加し、帯域5中に熱可塑性澱粉4kg/hを配量する。この実験中では繊維の混入後直ぐに、同一の工程中に発泡した。

押出機の数値：

押出機の回転数： 100min<sup>-1</sup>

トルク： 最大トルクの70～80%

材料圧力（ノズル）：50バール

例19：この場合、前述の例と異なって製造をブス（B

uss）共混練機（スクリー直径46mm）上で行なった。基礎として澱粉およ

び軟化剤（ソルビトール3.5%）を使用した；繊維長0.5mm、繊維の含水量7%。

ブス混練機内の温度プロフィール：

| 帯域 0 | 帯域 1 | 帯域 2 | 帯域 3 | 帯域 4 |
|------|------|------|------|------|
| 90℃  | 90℃  | 130℃ | 150℃ | 150℃ |

ブス混練機は4つの加熱帯域（帯域1～4）を有し、この場合、帯域0は加熱可能なスクリュウに相応する。

この場合、澱粉をラミー繊維2.5%と一緒に予め混合する（最終生成物に関し  $TPS = \text{澱粉} + \text{ソルビトール}$ ）。澱粉／繊維混合物13.5kg/hおよびソルビトール7kg/hと一緒に帯域1中に供給する。その後可塑化を行ない、引続き常温造粒を行なった。

混練機の数値：

混練機の回転数： $200\text{min}^{-1}$

比入力は300wh/kgである。

ラミー繊維を含有するポリマーフォームの製造

例20 — フォーム実験1：例9から得られた材料を使用する。

コリン社（Firma Collin）の一軸押出機上で発泡を実施した。

押出機の温度プロフィール（℃）： $120/160/$

$200/200/200$

8mmの長さおよび1.5mmの直径を有する閉じた毛管によって発泡させた。

達した圧力は最高回転数（ $120\text{min}^{-1}$ ）の場合最大で70バールであった。

最小の達した密度は $340\text{kg/m}^3$ であった。

例21 — フォーム実験2：例16から得られた材料。

アルブルク（Arburg）射出成形機（270M型スクリュウ直径25mm）上で発泡を実施した。

この場合、30m/分の円周速度を用いて、直径1mmを有するノズルを通し

て外に噴出させた。

温度プロフィール (°C) : 120/180/210/210/210

達成された密度 : 300 kg/m<sup>3</sup>

例22 — フォーム実験3 : 例19から得られた材料。

上記の射出成形機上で3mmのノズルを通して外に噴出させた。

温度プロフィール (°C) : 90/140/160/200/200

達成された密度 : 160 kg/m<sup>3</sup>

例23 — フォーム実験4 : 例18から得られた材料。

この場合、直接テイゾーン (Theysohn) コンパウンド化装置上でラミー繊維の混入直後に1つの工程の中で発泡を実施した (パラメーターは実験18を参照)。この場合の効果的な材料温度は約200~210°Cであった。50バールまでの圧力が達成された。長さ3mmおよび直径3mmを有する毛管を通して発泡を行なった。

達成された密度 : 190 kg/m<sup>3</sup>

ラミー繊維を用いた発泡は、適当な材料とともに、2つのパラメーター、即ち圧力および温度から決定的に影響を及ぼされる。付加的になお溶融液もしくはフォームの排出速度も関わる。原則的に、上昇する圧力 (300~400バールまで) によって、およびラミー繊維の場合には低い温度によって得られたフォームは常に僅かな密度を有すると言ってよい。いずれにせよ下方への温度は約200°Cまでに制限されており、それというのも、さもないとラミー繊維中に貯蔵されている水が除去されることができないからである。上向きに熱可塑性澱粉を使用する場合210°Cの温度を上回るべきではなく、それというのも上昇する温度によって、発泡の劣化を生じるTPSの変性が開始されうるからである。すなわち、フォーム凝集物の相応する冷却に注意が払われるべきである。使用された装置を用いて達成された圧力は専ら約70バールまでであった (常用の生産装置は250~350バールで作

業する)。このようにラミー繊維を用いて製造されたフォームは全て160~3

$40 \text{ kg/m}^3$  の範囲内で密度を有し、これは約  $1500 \text{ kg/m}^3$  の範囲内にある出発物質の密度と比較して、実際著しい発泡を表わす。この場合、しかし最適化されたプロセス条件によって、さらになお密度の明らかな減少が達成されることができる。

実施したフォーム試験からさらに、有利にラミー繊維の約  $0.5 \sim 0.6 \text{ mm}$  の繊維長を用いて作業されることが判明した。ラミー繊維の含分は有利にフォームの全重量に大して  $4 \sim 8$  重量%であったが、それというのも飽和したラミー繊維および高い含分の場合、ことによるとこのようにして生じた含水量が発泡すべき材料中で過度に高くなり、それによって粘度は高すぎる含水量の結果著しく低下されるからである。しかしフォームを製造する場合の低粘度は、前述のように、望ましくない。

例20～23中で製造されたフォームを用いて次の押込み試験を実施した。高さ  $15 \text{ mm}$  を有する円筒を使用した。シリンダー中に充填したフォーム材料を  $3 \text{ mm}$  圧縮させ、1分間圧縮させた状態で維持し、引続き負荷を取り除き、この場合、元の状態の測定までさらに1分間待った。これと比較して、ソルビトール  $31.5$  重量%を含有する熱可塑性澱粉を、参照の目的のため繊維なしで使用し、この場合、この熱可塑性

澱粉は水  $3.5\%$  および微細滑石（核形成剤として）  $0.15\%$  を用いて発泡した。4つの、例20～23により使用されたフォームならびに参照フォームを空気湿分  $70\%$  で検湿した。

ラミー繊維を添加したフォームは  $82 \sim 91\%$  の復元能力を生じ、この場合例22による材料は  $87 \sim 91\%$  の復元能力を生じ、および例23によるフォームは  $88 \sim 91\%$  の復元能力を生じた。これに対してラミー繊維のない参照フォームの場合  $81 \sim 89\%$  の復元能力を生じた。

したがって、本発明により製造されたフォームは参照フォームよりもいく分高い圧縮強度を提供することを示している。

最後になお、例20～23により製造されたフォームが参照フォームよりも空気湿分に対する高い抵抗性を示したことが指摘されている。この効果は特にフォ

ーム中のラミー繊維の含分に起因されるべきかもしれない。

例1～23中に詳述された処方および試験条件は、もちろん専ら本発明を詳述するために使用された例である。もちろん純粋な熱可塑性澱粉の代わりに熱可塑性澱粉を含有するポリマー混合物を使用することは可能である。この場合、いずれにせよ混合物の全体粘度が本質的には純粋な熱可塑性澱粉の粘度以下にならないことに注意を払うべきである。さらに、ラミー繊維

の代わりに、一方では生物学的に分解可能であり、他方では水を毛管活性的に結合することができるような他の充填剤を使用することは可能である。本発明の本質は、生物学的に分解可能なポリマーを発泡させるため、発泡材または遊離水の代わりに、いずれにせよ生物学的に分解可能な、水を毛管活性的に結合することができるような充填剤を使用するという根本思想である。

## 【手続補正書】

【提出日】 1996年5月7日

## 【補正内容】

- (1)明細書第1頁第2行の発明の名称の「発泡澱粉ポリマー」を「生物学的に分解可能なポリマーフォームの製造法、生物学的に分解可能なポリマーフォームおよび該ポリマーフォームを製造するために適当なポリマー混合物」と補正する。
- (2)同第1頁第3～8行の「本質的に… …使用」を「本質的に生物学的に分解可能なポリマーフォームの製造法、生物学的に分解可能なポリマーフォームおよび該ポリマーフォームを製造するために適当なポリマー混合物」と補正する。
- (3)請求の範囲を別紙の通り補正する。

## 請求の範囲

1. 本質的に生物学的に分解可能なポリマーフォームを製造する方法において、熱可塑性澱粉または破壊された澱粉、あるいは熱可塑性澱粉または破壊された澱粉と少なくとも1つの生物学的に分解可能な疎水性ポリマーとからなるポリマー混合物を、生物学的に分解可能な繊維状またはカプセル状の材料と一緒に混合し、但しこの材料は水を毛管活性に結合することができ、かつ少なくとも部分的に水が添加されているか、または飽和されているものであり、引続き、または別々の処理段階で、ポリマー／材料混合物を圧力および温度の制御下に、ポリマーの発泡を生じさせるため、材料中で毛管結合した水が除去されるように、後加工されることを特徴とする、生物学的に分解可能なポリマーフォームを製造する方法。
2. 熱可塑性澱粉、または熱可塑性澱粉を含有するポリマー混合物を、繊維状またはカプセル状の、水を添加されたかまたは飽和された材料30重量%までと一緒に混合し、この場合、熱可塑性澱粉または熱可塑性の澱粉／ポリマー混合物の含水量は5重量%未満である、請求の範囲1記載の方法。
3. 熱可塑性澱粉または熱可塑性澱粉／ポリマー混合物と、繊維状またはカプセル状材料との混合を、100～200℃の温度範囲内で行なう、請求の範囲1または2に記載の方法。

4. 繊維状材料またはカプセル状材料が少なくとも1つの次の繊維：

麻、ジュート、サイザル麻、木綿、亜麻／リンネル、桑実状絹および／またはマニラ麻を包含する、請求の範囲1から3までのいずれか1項記載の方法。

5. 繊維状またはカプセル状材料が少なくとも1つの次の物質：

通気粘土、シリカゲル、アガロースゲル、セファテックスゲルおよび／またはセライト

を包含する、請求の範囲1から3までのいずれか1項記載の方法。

6. 繊維状またはカプセル状材料がラミー繊維を包含する、請求の範囲1から4までのいずれか1項記載の方法。

7. ポリマー混合物が熱可塑性澱粉とともに、少なくとも1つの次の疎水性ポリマー：

— 置換度2以下を有するセルロース誘導体、例えばセルロースエーテル、セルロースエステルまたはセルロース混合エステル；

— 脂肪族ポリエステル、例えばポリカプロラクトン、ポリヒドロキシ酪酸、ポリヒドロキシ酪酸-ヒドロキシバレリアン酸-コポリマーおよびポリ乳酸；

— 疎水性蛋白質、例えばゼイン；および

— ポリ酢酸ビニルを100%は加水分解しないようにして製造されたポリビニルアルコール

を含有する、請求の範囲1から4までのいずれか1項記載の方法。

8. ポリマー混合物がポリマー相助剤もしくは巨大分子の分散剤を包含し、この場合、相助剤もしくは分散剤が澱粉相と疎水性ポリマー相との分子結合に役立つ、請求の範囲7記載の方法。

9. 熱可塑性の加工可能な澱粉を製造するか、もしくは加水分解するため、膨潤剤または可塑剤として、もしくは軟化剤として、少なくとも1つの次の物質：

— ソルビトール、グリセリン、ペンタエリトリトール、トリメチルプロパン、ポリビニルアルコール、ヒドロキシ酸、例えば乳酸および／またはその塩、ポリビニルアルコール、エトキシ化されたポリアルコール、および／または前述

# の物質の混合物

を使用する、請求の範囲1から8までのいずれか1項記載の方法。

10. 熱可塑性澱粉または、1重量%未満の含水量を有する熱可塑性澱粉／ポリマー混合物と、0.3～4.0mmの繊維長を有する、水で飽和したラミー繊維2～20重量%とを、120～180℃の温度範囲で混合する、請求の範囲1から9までのいずれか1項記載の方法。

11. フォーム製造のため、熱可塑性澱粉もしくは熱可塑性澱粉／ポリマー混合物を、200～210℃の温度でラミー繊維を用いて加工処理し、その結果、ラミー繊維中で毛管活性的に結合しており、熱可塑性澱粉を膨張させるために

発泡材として使用されるような水の除去が惹起される、請求の範囲1から10までのいずれか1項記載の方法。

12. 生物学的に分解可能なポリマーフォームを製造するために適当なポリマー混合物を製造する方法において、熱可塑性澱粉または、熱可塑性澱粉および1重量%未満の含水量を有する疎水性ポリマーとを含有するポリマー混合物と、水で飽和したラミー繊維30重量%までとを、130～170℃の温度範囲で混合することを特徴とする、生物学的に分解可能なポリマーフォームの製造に適当なポリマー混合物を製造する方法。

13. 生物学的に分解可能なポリマーフォームにおいて、発泡熱可塑性澱粉、または熱可塑性澱粉および疎水性ポリマー少なくとも1つを包含する発泡ポリマー混合物のフォームがラミー繊維を添加されていることを特徴とする、生物学的に分解可能なポリマーフォーム。

14. 熱可塑性澱粉および、フォームの全重量に対してラミー繊維少なくとも3～30重量%を含有する、請求の範囲13記載のポリマーフォーム。

15. 発泡熱可塑性澱粉が、軟化剤として、熱可塑性澱粉の全重量に対してグリセリン、ソルビトールまたはこれらの混合物20～35重量%、ならびにフォームの全重量に対してラミー繊維4～8重量%を包含する、請求の範囲13または14のいずれか1項記載のポリマーフォーム。

16. 生物学的に分解可能なポリマーフォームの製造に適当なポリマー混合物に



において、熱可塑性澱粉または、熱可塑性澱粉および少なくとも1つの疎水性ポリマーを含有するポリマー混合物が、本質的に水で飽和したラミー繊維と一緒に存在することを特徴とする、生物学的に分解可能なポリマーフォームの製造に適当なポリマー混合物。

17. 熱可塑性澱粉の重量に対してグリセリン、ソルビトールまたはこれらの混合物20～35重量を含有するポリマー混合物が、ポリマー混合物の全重量に対して4～8重量%の含分を有する、本質的に水で飽和したラミー繊維と一緒に混合され、存在することを特徴とする、請求の範囲16記載のポリマー混合物。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 94/01946

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER<br>IPC 6 C08J9/12 C08J9/00 //C08L3:00  |   |   |
|--|---|---|
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC  |   |   |
| B. FIELDS SEARCHED<br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>IPC 6 C08J  |   |   |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  |   |   |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)   |   |   |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT   |   |   |
| Category*  | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                  | Relevant to claim No.   |
| X  | US,A,4 377 440 (GASLAND) 22 March 1983<br>see column 2, line 53 - column 2, line 66<br>see claims 1,3-6,9,10<br>--- | 1   |
| A  | US,A,5 208 267 (NEUMANN & AL.) 4 May 1993<br>see claims<br>---  | 1-18  |
| A  | DE,C,40 08 862 (GRAMM W.) 11 April 1991<br>see claims 1,3,6,9,10<br>---   | 1-18  |
| A  | EP,A,0 376 201 (NATIONAL STARCH & CHEMICAL CORPORATION) 4 July 1990<br>see claims<br>-----                          | 1-18  |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.   |   |   |
| * Special categories of cited documents:<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier document published on or after the international filing date<br>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention<br>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone<br>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.<br>"Z" document member of the same patent family |   |   |
| Date of the actual completion of the international search<br><br>12 January 1995   |   | Date of mailing of the international search report<br><br>12 JAN 95 |
| Name and mailing address of the ISA<br>European Patent Office, P.B. 3818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 spo nl,<br>Fax (+31-70) 340-3016  |   | Authorized officer<br><br>Oudot, R                                  |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 94/01946

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US-A-4377440                              | 22-03-83            | SE-B- 421541               | 04-01-82            |
|   |                     | DE-A, C 2920988            | 29-11-79            |
|   |                     | FR-A, B 2469271            | 22-05-81            |
|   |                     | GB-A, B 2050459            | 07-01-81            |
|   |                     | SE-A- 7805693              | 19-11-79            |
|   |                     | US-A- 4508595              | 02-04-85            |
| US-A-5208267                              | 04-05-93            | AU-B- 3473293              | 03-08-93            |
|   |                     | WO-A- 9314149              | 22-07-93            |
|   |                     | US-A- 5248702              | 28-09-93            |
| DE-C-4008862                              | 11-04-91            | DE-D- 59101476             | 01-06-94            |
|   |                     | EP-A- 0447792              | 25-09-91            |
|   |                     | ES-T- 2053216              | 16-07-94            |
| EP-A-0376201                              | 04-07-90            | US-A- 4863655              | 05-09-89            |
|   |                     | US-A- 5043196              | 27-08-91            |
|   |                     | AU-B- 630138               | 22-10-92            |
|   |                     | AU-A- 4694589              | 05-07-90            |
|   |                     | CA-A- 1331671              | 23-08-94            |
|   |                     | EP-A- 0375831              | 04-07-90            |
|   |                     | JP-A- 2298525              | 10-12-90            |
|   |                     | US-A- 5035930              | 30-07-91            |
|   |                     | US-A- 5153037              | 06-10-92            |

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)